Ueber

Para-Nitrosobenzylaniline.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität

zu Erlangen

vorgelegt

von

Walther Boeddinghaus.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1890.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. O. Fischer im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für die vielseitige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Nach der bekannten von O. Fischer und E. Hepp gefundenen Reaktion werden die Nitrosamine der aromatischen secundären Basen unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure in Nitrosobasen umgelagert, deren Nitrosogruppe am Kohlenstoffkern sitzt.

Durch derartige Umlagerung sind bereits eine grosse Anzahl Nitrosobasen erhalten worden, welche sich ableiten von den:

Alkylanilinen,
Diphenylaminen,
Alkylnaphtylaminen,
Dinaphtylaminen,
Tetra-hydrochinolin.

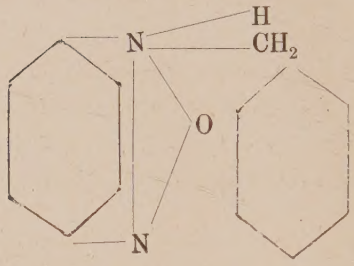
Bisher noch nicht dargestellt waren die viel schwächer basischen Nitrosobenzylaniline, von denen ich:

p. Nitrosobenzylanilin,
p. Nitrosobenzylmethylanilin,
p. Nitrosobenzyl-o-toluidin,
p. Nitrosobenzyl-m-toluidin

dargestellt und untersucht habe.

B. B. XIX, S. 2991.

Para-Nitrosobenzylanilin.



Ein Teil Benzylamin wurde in vier Teilen absolutem Alkohol gelöst; zu dieser Lösung ein Teil Amylnitrit und die gleiche Menge concentrierte alkoholische Salzsäure gegeben. Beim Zusatz der letzteren färbte sich die Flüssigkeit dunkelrot und erwärmte sich auf etwa 40°. Die Temperatur wurde auf dem Wasserbade bis auf 60° gesteigert und eine Stunde lang auf dieser Höhe erhalten. Hiernach war die Bildung des salzsauren p-Nitrosobenzylanilins eingetreten. Behufs Abscheidung der Base wurde am folgenden Tage die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes in die vierfache Menge Wasser gegossen. Hierbei schied sich noch nicht umgelagertes Benzylphenylnitrosamin ölig ab, wurde aber beim Abkühlen der wässerigen Lösung bald fest und konnte so bequem vom salzsauren p-Nitrosobenzylanilin durch Filtration getrennt werden.

Aus der wässerigen Lösung des salzsauren p-Nitrosobenzylanilin fiel die freie Base beim Versetzen mit Ammoniak schön grün krystallinisch aus.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhielt ich prächtig grüne Krystallblättchen, die einen blauen Reflex zeigen und bereits analysenrein waren.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther.

Der Schmelzpunkt liegt bei 129°.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. 0,1938 gr Substanz gaben 0,5202 gr Kohlensäure und 0,1058 gr Wasser.

II. 0,2116 gr Substanz gaben 26 ccm Stickstoff gemessen bei 22° und 740 mm Barometerhöhe. Es sind also:

	gefunden:	berechnet:
Kohlenstoff	73,20 Proz.	73,58 Proz.
Wasserstoff	6,06 „	5,66 „
Stickstoff	13,54 „	13,20 „

Lässt man in der Kälte die alkoholische Salzsäure auf die das Amylnitrit enthaltende alkoholische Lösung des Benzylamins einwirken und vermeidet man durch gutes Kühlen und vorsichtiges Zugeben der Salzsäure eine Erwärmung des Reaktionsgemisches, so scheiden sich sehr bald prachtvoll weisse Nadeln büschelförmig aus, die sich rasch zu einem Krystallbrei vermehren. Nach einmaligem Umkrystallisieren war der Körper analysenrein und zeigte den Schmelzpunkt von 57°. Hierdurch wie auch durch die Analyse erwies sich derselbe als das bereits von O. Antrick dargestellte, dem p-Nitrosobenzylanilin isomere Benzylphenylnitrosamin.

Eine Verbrennung dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0,15 gr Substanz gaben 0,4044 gr Kohlensäure und 0,0822 gr Wasser.

II. 0,2364 gr gaben 28 ccm Stickstoff bei 19° und 737 mm Druck.

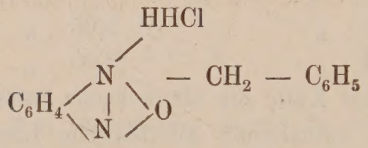
Demgemäss sind:

	gefunden:	berechnet:
Kohlenstoff	73,51 Proz.	73,58 Proz.
Wasserstoff	6,08 „	5,66 „
Stickstoff	13,55 „	13,20 „

Annal. 227, S. 310.

Aus der vom abgeschiedenen Benzylphenylnitrosamin durch Filtration getrennten Flüssigkeit erhielt ich nach 24 Stunden bei Zusatz von Wasser geringe Mengen von salzsaurem p-Nitrosobenzylanilin, die in Form der freien Base durch Ammoniak abgeschieden wurden.

Salzsaures para-Nitrosobenzylanilin.



Leitet man in die ätherische Lösung von p-Nitrosobenzylanilin einen trockenen Salzsäurestrom, so erhält man einen gelben Niederschlag des salzsauren Salzes; derselbe wurde in heissem absolutem Alkohol gelöst.

Giebt man zu dieser alkoholischen Lösung absoluten Äther bis Trübung eintritt und lässt stehen, so krystallisiert das salzsaure Salz bald in feinen gelb-braunen Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind, aus.

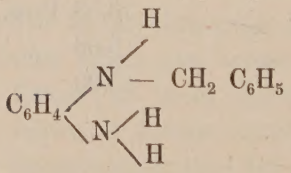
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandt wurden 0,3368 gr Substanz; dieselben lieferten 0,1958 gr Chlorsilber, das 0,0479 gr Chlor enthält.

Gefunden:	berechnet:
Chlor 14,22 Proz.	14,11 Proz.

Verhalten des p-Nitrosobenzylanilins gegen Reduktionsmittel.

Monobenzylparaphenylendiamin.



In 100 gr Alkohol wurden 4 gr Paranitrosobenzylanilin gelöst. Zu dieser Lösung wurden 15 gr wässerige Ammoniaklösung gegeben und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hierbei entfärbte sich die Flüssigkeit sehr rasch, die grüne Farbe ging dabei in braun über. Nachdem der Alkohol abdestilliert worden war, wurde das restierende Öl in Wasser gegossen, aus dem das Monobenzylparaphenylendiamin sich schmutzig weiss ausschied. Die Base wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther getrocknet und mit Tierkohle entfärbt. Aus dieser ätherischen Lösung fiel bei Zusatz von alkoholischer Salzsäure das salzsaure Monobenzylparaphenylendiamin ziemlich rein weiss aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde das salzsaure Salz in weissen glänzenden Blättchen erhalten.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandt wurden 0,2182 gr Substanz; dieselben gaben 0,228 gr Chlorsilber = 0,0557 Chlor.

Gefunden:	berechnet:
25,52 Proz.	25,92 Proz.

Um die freie Base selbst zu erhalten, löste ich das Salz in Wasser, zersetzte mit Sodalösung und liess die Base im Vacuum auskrystallisieren; dann wurde dieselbe durch Auswaschen mit Wasser auf dem Filter von anhaftender Soda befreit und im Vacuum getrocknet. An der Luft färbt sich die Base leicht rot; ihr Schmelzpunkt liegt bei 30°.

Die Analyse hat folgende Zahlen geliefert:

I. 0,183 gr Substanz gaben 0,1236 Wasser und 0,5268 gr Kohlensäure.

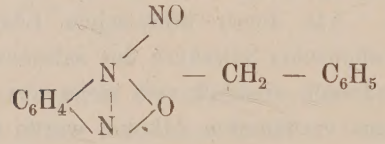
II. 0,2051 gr Substanz gaben 25,7 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 16° und 745 mm Druck.

Demgemäss sind:

Gefunden:		berechnet:
Kohlenstoff	78,50 Proz.	78,78 Proz.
Wasserstoff	7,44 „	7,07 „
Stickstoff	14,59 „	14,31 „ .

Verhalten des p-Nitrosobenzylanilins gegen salpetrige Säure.

Para-Nitrosophenylbenzylnitrosamin.



Giebt man zu der schwefelsauren Lösung des p-Nitrosobenzylanilins salpetrige Säure, so wird der Wasserstoff der Imidgruppe durch eine zweite Nitrosogruppe ersetzt. Es wurde in der Weise verfahren, dass die berechnete Menge Natriumnitrit in Wasser gelöst nach und nach unter stetem Umschütteln der schwefelsauren Lösung des p-Nitrosobenzylanilins zugegeben wurde. Bei jeder neuen Zugabe von Nitrit wurde die Flüssigkeit sofort rot, allmählich aber entfärbte sie sich, und es fielen gelblich gefärbte Nadeln von p-Nitrosophenylbenzylnitrosamin in reichlicher Menge aus.

Der Körper wurde aus Äther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 77°.

Die Stickstoffanalyse führte zu folgendem Resultat:

0,24 gr Substanz gaben 38 ccm Stickstoff gemessen bei 26° und 742 mm Druck. Somit wurden:

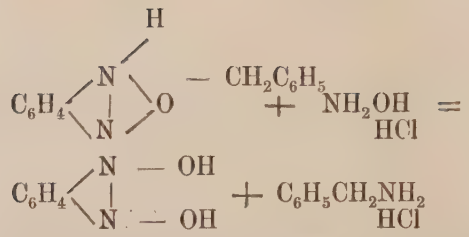
Gefunden:		berechnet:
Stickstoff	17,08 Proz.	17,42 Proz.

Bei mehreren anderen Analysen wurde der Stickstoff ebenfalls zu niedrig gefunden, in Folge der ausserordentlich leichten Zersetzlichkeit dieser Substanz.

Verhalten des p-Nitrosobenzylanilins gegen salzsaures Hydroxylamin.

Ein Teil p-Nitrosobenzylanilin in alkoholischer Lösung wurde mit einem Überschuss von salzsaurem Hydroxylamin versetzt, geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit war die grüne Farbe der Flüssigkeit in gelb übergegangen. Nachdem der grösste Teil des Alkohols abdestilliert war, wurde Wasser bis zur starken Trübung zugesetzt, erhitzt und heiss filtriert. Beim Erkalten schieden sich weissgelbe Nadeln aus, die alle Reaktionen des Chinondioxims zeigten. Der entstandene Körper löste sich mit grüngelber Farbe in verdünntem Ammoniak und wurde schon durch Kohlensäure wieder ausgeschieden, in Form feiner weissen Nadeln. Der Körper in Alkalilauge gelöst, gab beim Hinzufügen von Ferricyankalium einen goldgelben, dem Bleichromat ähnlichen Niederschlag von Paradinitrosobenzol. Dies letztere sublimierte beim vorsichtigen Erhitzen teilweise unverändert. Beim raschen Erhitzen zersetzte es sich unter Verpuffung. Beim Kochen des Paradinitrosobenzols mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin löste sich ersteres unter Gasentwickelung auf. Beim Erkalten wurden wieder die gelben Nadeln des Chinondioxims erhalten. Durch diese Reaktionen giebt sich die völlige Identität des von mir erhaltenen Körpers mit dem von R. Nietzki und Fr. Kehrmann[1]) aus Hydrochinon und salzsaurem Hydroxylamin dargestellten Chinondioxim zu erkennen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

1) B. B. XX, S. 614.

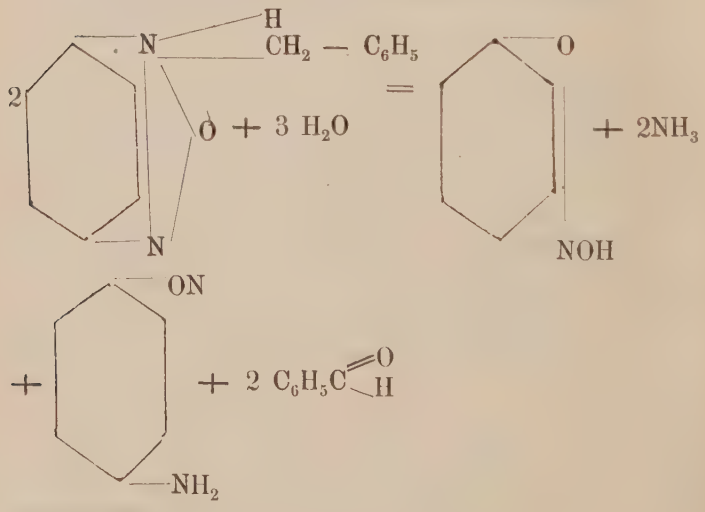


Die Bildung des Chinondioxims aus p-Nitrosobenzylanilin ist also ein Beweis dafür, dass sich die Nitrosogruppe in p-Stellung befindet.

Verhalten des p-Nitrosobenzylanilins gegen Natronlauge.

Es war zu erwarten, dass sich das p-Nitrosobenzylanilin beim Kochen mit Natronlauge in Monobenzylamin und Nitrosophenol spalten würde; die Verseifung in diesem Sinne trat jedoch nicht ein, sondern es bildete sich unter teilweiser Reduktion des p-Nitrosophenyls zu p-Amidophenol Bittermandelöl und Ammoniak.

Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:



B. B. XX S. 614.

Vier Gramm p-Nitrosobenzylanilin wurden mit Natronlauge 1:20 gekocht. Allmählich löste sich die Base in der Alkalilauge mit grüner Farbe, die bald in braun überging, auf. Etwa nach einer halben Stunde wurden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches mit Wasserdämpfen übergetrieben und in salzsäurehaltigem Wasser aufgefangen. Bald machte sich ein intensiver Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar, reichliche Mengen Öl schwammen in der Vorlage. Das Öl wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers schied sich beim Kochen mit schwach ammoniakalischer Silberoxydlösung ein Silberspiegel an den Wandungen des Reagensglases ab. Durch Schwefelwasserstoff entfärbte Fuxinlösung wurde auf Zusatz des Öls wieder rot. Ausser durch diese Reaktionen, durch die das Vorhandensein eines Aldehyds nachgewiesen worden war, wurde das Aldehyd als Bittermandelöl dadurch identifiziert, dass es mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Zinkchlorid erhitzt, bei der durch Chloranil bewirkten Oxydation Malachitgrün lieferte.

Die in der Vorlage enthaltene salzsaure Lösung der Base wurde durch eine Platinbestimmung nachgewiesen. Das nach dem Verdampfen überschüssiger Salzsäure beim Eindampfen hinterbleibende Salz wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Beim Zusatz von Alkohol scheidet sich das Platindoppelsalz als goldgelber Niederschlag aus, der mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurde.

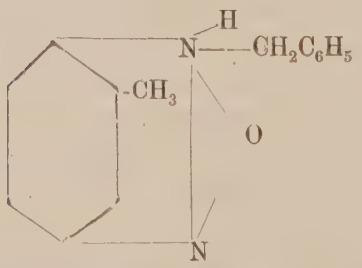
Die Analyse des auf einem Tonteller über Schwefelsäure im Vacuum gut getrockneten Salzes führte zu folgendem Resultat:

0,2452 gr Platindoppelsalz gab 0,108 gr Platin,

berechnet für $(NH_4\ Cl)_2\ PtCl_4$	gefunden:
Platin 44,01 Proz.	44,04 Proz.

Es blieb nun noch übrig nachzuweisen, was bei der Oxydation des Benzylamins und dem dadurch veranlassten Zerfall desselben in Bittermandelöl und Ammoniak neben dem Nitrosophenol noch entstanden war. Zu diesem Zwecke wurde die alkalische Mutterlauge mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die hellgrüne Färbung des Äthers liess schon auf Vorhandensein von p-Nitrosophenol schliessen. Letzteres wurde aus Äther in grünlich-gelben, aus heissem Wasser in farblosen Nadeln erhalten. Die Nitrosogruppe wurde durch die Liebermann'sche Reaktion nachgewiesen. Die jetzt saure Mutterlauge wurde, um das vielleicht entstandene Amidophenol erhalten zu können, mit kohlensaurem Natron wieder alkalisch gemacht und diese alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die Base aus dem zuvor sorgfältig getrockneten Äther durch Verdunsten desselben direkt zu erhalten, gelang nicht. Es wurde deshalb wieder mit Äther aufgenommen. Aus dieser Lösung fiel, beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure, salzsaures p-Amidophenol aus. Dass genanntes Salz wirklich vorlag, zeigte sich beim Erhitzen desselben mit einer Lösung von sauren chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wobei der so charakteristische Chinongeruch auftrat.

Para-Nitrosobenzyl-o-toluidin.



Diese dem p-Nitrosobenzylanilin so ähnliche Base wurde unter Einhaltung der bei der Darstellung des letzteren angewandten Verhältnisse direkt aus Benzyl-o-toluidin, Amyl-

nitrit und alkoholischer Salzsäure dargestellt. Das Benzyl-o-toluidin erhielt ich aus einem Teil Benzylchlorid und zwei Teilen o-Toluidin durch Erhitzen der Mischung dieser beiden Körper im Ölbad auf 160°. Nach Verlauf von zwei Stunden wurde das Benzyl-o-toluidin, nachdem das zur Lösung des gebildeten salzsauren Salzes erforderliche Wasser dem Reaktionsgemisch zugesetzt war, mit Äther extrahiert und hernach durch Destillation in Form von weissen Krystallen rein erhalten.

Zur Darstellung des p-Nitrosobenzyl-o-toluidin ist die absolute Reinheit des Benzyl-o-toluidins nicht erforderlich. Das p-Nitrosobenzyl-o toluidin mit Ammoniak aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes krystallinisch ausgefällt, wurde durch Trocknen auf dem Tonteller und Umkrystallisieren aus heissem absolutem Alkohol, in dem es leicht löslich, beim Erkalten in prachtvollen Krystallen rein erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 115°.

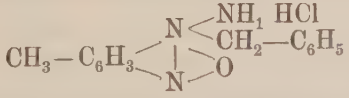
Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1524 gr Substanz gaben 0,416 Kohlensäure und 0,0902 Wasser.

II. 0,2496 gr Substanz gaben 28 ccm Stickstoff, gemessen bei 18° und 745 mm Druck. Somit sind

	gefunden:	berechnet:
Kohlenstoff:	74,44 Proz.	74,43 Proz.
Wasserstoff:	6,57 „	6,15 „
Stickstoff:	12,69 „	12,42 „

Salzsaures para-Nitrosobenzyl-o-toluidin.



Para-Nitrosobenzyl-o-toluidin wurde in absolutem Äther gelöst und in die ätherische Lösung ein trockener Salzsäurestrom eingeleitet. Hierbei fiel das salzsaure para-Nitrosobenzyl-o-toluidin als zusammengeballte Masse gelb

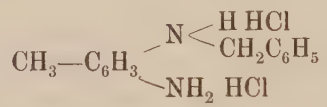
aus. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller und Lösen der nunmehr pulverigen Substanz in möglichst wenig absolutem Alkohol wurde bis zur Trübung absoluter Äther zugesetzt. Auf diese Weise erhielt ich das salzsaure Salz in Form schöner, farrenblätterartiger Krystalle.

Die Chlorbestimmung der über Ätzkali getrockneten Substanz führte zu folgendem Resultat:

0,258 gr Substanz lieferten 0,1412 gr Chlorsilber = 0,03454 gr Chlor.

	Gefunden:	Berechnet:
Chlor	13,38 Proz.	13,35 Proz.

Salzsaures Monobenzyl-o-Methyl-p-Phenylendiamin.



Beim Behandeln des p-Nitrosobenzyl-o-toluidin in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ammoniak unter gelindem Erwärmen tritt bald Braunfärbung der anfangs grün gefärbten Flüssigkeit ein. Um die jetzt in alkoholischer Lösung enthaltene Base rein zu erhalten, wurde der Alkohol und mit demselben das Schwefelammonium abgedampft, das zurückbleibende Öl nach Zugabe von Wasser mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung der Äther abdestilliert. Da die Base auf diesem Wege selbst nach längerem Stehen unter dem Exsiccator im Vacuum nicht fest erhalten werden konnte, so wurde wieder mit Äther aufgenommen und durch Fällen mit alkoholischer Salzsäure das salzsaure Salz der Base dargestellt. Dasselbe ist in absolutem Alkohol schwer löslich und wurde hieraus in Form feiner weisser Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt waren, rein erhalten.

Die Analyse des salzsauren Monobenzyl-o-methyl-p-phenylendiamin gab folgendes Resultat:

I. 0,237 gr Substanz gaben 0,5134 gr Kohlensäure und 0,14 gr Wasser.

II. 0,1762 gr Substanz gaben 15,3 ccm Stickstoff, gemessen bei 17° und 746 mm Druck.

III. 0,294 gr Substanz gaben 0,293 gr Chlorsilber = 0,0717 gr Chlor.

	berechnet:	gefunden:
Kohlenstoff	58,92 Proz.	59,15 Proz.
Wasserstoff	6,45 „	6,33 „
Stickstoff	9,87 „	9,85 „
Chlor	24,39 „	24,64 „

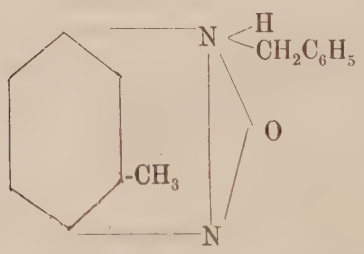
Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Monobenzyl-o-methyl-p-phenylendiamin wurde die freie Base im Kältegemisch bei Zusatz von auf 0° abgekühlter Sodalösung in fester, pulveriger Form erhalten, um bei der Erwärmung auf Zimmertemperatur wieder ölig zu werden. Eine Stickstoffbestimmung der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Base führte zu keinem befriedigenden Resultat. Der Grund hierfür ist wohl in der leichten Zersetzlichkeit der Base, deren anfangs hellgelbe Farbe selbst im Vacuum bald in dunkelbraun übergeht, zu suchen.

Verhalten des p-Nitrosobenzyl-o-toluidin gegen Natronlauge.

Beim Kochen mit Natronlauge wird das p-Nitrosobenzyl-o-toluidin ganz analog dem p-Nitrosobenzylanilin gespalten in mit den Wasserdämpfen übergehendes Bittermandelöl und Ammoniak und in zurückbleibendes p-Nitroso-o-Kresol und p-Amido-o-Kresol. Das p-Nitroso-o-Kresol wurde, nachdem die alkalische Mutterlauge durch Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Ver-

fahren, das Ed. ter Meer [1]) beim p-Nitrosophenol angewandt hat, gereinigt. Es wurde der Äther abdestilliert, das p-Nitroso-o-Kresol in wässerigem, nicht überschüssigem Ammoniak gelöst, die Verunreinigungen mit Kohlensäure gefällt und die filtrierte Flüssigkeit in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen. Der entstehende weisse Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Durch die nahe Übereinstimmung mit dem von E. Nölting und O. Kohn [2]) gefundenen Schmelzpunkt, den genannte Forscher bei 134° gefunden haben, während ich denselben bei 132° fand, sowie durch die Liebermann'sche Farbenreaktion mit Phenol und Schwefelsäure ist das Vorhandensein des p-Nitroso-o-Kresol festgestellt worden. Para-Amidokresol, das als salzsaures gewonnen wurde, konnte durch die Bildung von Chinon beim Erwärmen mit saurem Chromsauremkali und Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Para-Nitrosobenzyl-m-toluidin.



Wie die vorgenannten p-Nitrosobasen, so wurde auch das p-Nitrosobenzyl-m-toluidin direkt aus dem primären Amin, in diesem Falle m-Toluidin, einem bei 300° destillierendem Öl, Amylnitrit und alkoholischer Salzsäure durch

1) B. B. VIII S. 622.
2) B. B. XVII S. 370.

Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 60°, Lösen des gebildeten salzsauren Salzes in Wasser und Fällen der freien Base durch Ammoniak erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure wurde der Schmelzpunkt bei 121° gefunden.

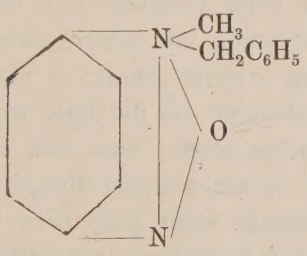
Eine Analyse der Base ergab folgendes Resultat:

I. 0,162 gr Substanz gaben 0,441 gr Kohlensäure und 0,091 gr Wasser.

II. 0,156 gr Substanz gaben 17 ccm Stickstoff, gemessen bei 15° und 745 mm Druck.

	gefunden:	berechnet:
Kohlenstoff	74,24 Proz.	74,34 Proz.
Wasserstoff	6,32 „	6,15 „
Stickstoff	12,50 „	12,38 „ .

Para-Nitrosobenzylmethylanilin.



Zehn Teile Benzylmethylanilin in fünfzig Teilen absolutem Alkohol gelöst und mit je zehn Teilen Amylnitrit und alkoholischer Salzsäure versetzt, lieferten nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade auf 60° salzsaures p-Nitrosobenzylmethylanilin. Aus der auf geeignete Weise vom Öl befreiten, klaren wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fiel auf Zusatz von Ammoniak das freie p-Nitrosobenzylmethylanilin aus, das aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet den Schmelzpunkt 56° zeigte. Während die drei anderen

p-Nitrosobasen nur 40 Proz. Ausbeute gaben, wurden hier 70 Proz. erhalten.

Die Analyse der Base ergab folgende Werte:

I. 0,2466 gr Substanz gaben 0,671 gr Kohlensäure und 0,1378 gr Wasser.

II. 0,2832 gr Substanz gaben 30,75 ccm Stickstoff, gemessen bei 741 mm Druck und 14° Temperatur.

	gefunden:	berechnet:
Kohlenstoff	74,20 Proz.	74,33 Proz.
Wasserstoff	6,20 „	6,15 „
Stickstoff	12,45 „	12,38 „ .

Verhalten des p-Nitrosobenzylmethylanilins gegen Natronlauge.

Es war von Interesse zu ermitteln, ob das p-Nitrosobenzylmethylanilin beim Verseifen mit Natronlauge eine dem p-Nitrosobenzylanilin und p-Nitrosobenzyltoluidin entsprechende Spaltung erleiden würde, ob also auch hier das Nitrosophenol oxydierend auf die Base wirkte. Die Ausführung des Versuches zeigte, dass sich auch in diesem Falle, wenn auch in nur geringer Menge, Bittermandelöl bildet. Der Hauptsache nach ging beim Destillieren mit Wasserdampf aus dem Verseifungsprodukt Benzylmethylamin über. Dasselbe als salzsaures Salz durch Umkrystallisieren rein zu erhalten, wollte nicht gelingen. Eine Stickstoffanalyse lieferte, bedingt durch das gleichzeitige Vorhandensein von Monomethylamin, bedeutend zu viel Stickstoff. Um zu reinem, salzsauren Benzylmethylamin zu gelangen, wurde das salzsaure Salz mit Natronlauge geschüttelt und die freie Base mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wurde das Benzylmethylamin bei 184° übergehend rein erhalten, was sich aus der Übereinstimmung des gefundenen Siedepunktes mit dem von

Zaunschirm[1]) angegebenen Siedepunkte für das Benzylmethylamin ergab. Eine Chlorbestimmung des aus der ätherischen Lösung des Benzylmethylamins mit alkoholischer Salzsäure gefällten und im Vacuum über Ätzkali getrockneten salzsauren Salzes ergab folgendes Resultat:

0,2364 gr Substanz gaben 0,2142 gr Chlorsilber = 0,05237 gr Chlor.

gefunden:	berechnet:
22,15 Proz.	22,29 Proz.

Der Schmelzpunkt liegt bei 177°.

---

1) Annal. 245, S. 282.